

(2)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-328467
(43)Date of publication of application : 15.11.2002

(51)Int.Cl. G03F 7/004
G03F 7/16
H01J 9/02
H01J 11/02

(21)Application number : 2001-133810
(22)Date of filing : 01.05.2001

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD
(72)Inventor : OSHIO KIMITOKU
INOUE TOMOYUKI
FUSHIDA HITOSHI
OBITANI HIROYUKI

(54) METHOD FOR MANUFACTURING PLASMA DISPLAY PANEL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a plasma display panel(PDP) having ribs or the like with high accuracy at a low cost.

SOLUTION: In the method for manufacturing a PDP, a photosensitive paste composition layer formed on a supporting film is transferred to a substrate and exposed, then the supporting film is removed, and then the paste is calcined to form at least one of barrier walls, electrodes, resistive elements, dielectric elements, phosphors, color filters and a black matrix.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.06.2003
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-328467

(P2002-328467A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002. 11. 15)

(51) IntCl ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
G 0 3 F 7/004	5 1 2	G 0 3 F 7/004	5 1 2 2 H 0 2 5
	7/16		5 C 0 2 7
H 0 1 J 9/02		H 0 1 J 9/02	F 5 C 0 4 0
11/02		11/02	B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-133810(P2001-133810)

(22) 出願日 平成13年5月1日 (2001. 5. 1)

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 押尾 公徳

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京
応化工業株式会社内

(72) 発明者 井上 朋之

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(74) 代理人 100101960

弁理士 服部 平八

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマディスプレイパネルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高精度のリブ等を有するPDPを低コストで製造する方法を提供すること。

【解決手段】 支持フィルム上に形成された感光性ペースト組成物層を基板に転写し、露光処理したのち、支持フィルムを除去し、次いで焼成して隔壁、電極、抵抗体、誘電体、蛍光体、カラーフィルター及びブラックマトリックスの少なくとも1つを形成することを特徴とするプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】支持フィルム上に形成した感光性ペースト組成物層を基板に転写し、露光処理したのち、支持フィルムを除去し、次いで焼成して隔壁、電極、抵抗体、誘電体、蛍光体、カラーフィルター及びブラックマトリックスの少なくとも1つを形成することを特徴とするプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項2】支持フィルム上に形成した感光性ペースト組成物層を基板に転写し、露光処理したのち、支持フィルムを除去し、次いで焼成して誘電体を形成することを特徴とするプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項3】感光性ペースト組成物が、水溶性セルロース誘導体、光重合性単量体、ヒドロキシル基を有するアクリル樹脂、光重合開始剤、無機材料及び溶剤を含有する感光性ペースト組成物であることを特徴とする請求項1又は2に記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項4】無機粉末がガラス粉末であることを特徴とする請求項3に記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項5】露光処理が画像露光であって、支持フィルムの除去後現像処理し、次いで焼成することを特徴とする請求項1又は2に記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項6】露光処理が感光性ペースト組成物層の全面露光であって、支持フィルムの除去後現像処理することなく焼成することを特徴とする請求項1又は2に記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なプラズマディスプレイパネルの製造方法、さらに詳しくは、高精度の隔壁、電極、抵抗体、誘電体、蛍光体、カラーフィルター及びブラックマトリックスの少なくとも1つを低コストで形成するプラズマディスプレイパネルの製造方法に関する。

【従来技術】

【0002】近年、表示装置としてCRTディスプレイと同程度の発光輝度を有し、構造が比較的簡単で、装置がコンパクトにできる上に、20インチを超える表示装置も容易に作成できるプラズマディスプレイパネル（以下PDPという）が注目を集め多くの研究がなされている。このPDPは、対向配置された基板の表面に絶縁材料からなる隔壁が設けられ多数の表示セルに区画され、そのセル内部に保持された蛍光物質に電極間で起こしたプラズマ放電による紫外線作用させ発光させ表示単位とする表示装置である。このように蛍光物質を発光させるために基板、セル内に電極、抵抗体、誘電体が設けられ、また、カラー表示するためカラーフィルターやブラックマトリックスが設けられている。これらの隔壁、電

極、抵抗体、誘電体、蛍光体、カラーフィルター及びブラックマトリックス（以下リブ等という）の形成には、従来、基板上に非感光性の無機粒子含有ペースト組成物をスクリーン印刷してパターンを形成し、それを焼成する方法、又は感光性の無機粒子含有ペースト組成物の層を基板上に形成し、フォトマスクを解して紫外線などを照射し、現像して基板上にパターンを残存させ、これを焼成するフォトリソグラフィー法等が採用されていた。しかし、前記スクリーン印刷法では、一層では膜厚が薄いためペースト組成物を多層に印刷することから、パターンの位置精度が悪く、大型化で高精細なPDPの製造が困難であった。また、フォトリソグラフィー法では、リブ等を形成する膜形成材料層が厚いため深さ方向に対する感度が不十分で、エッジがシャープな高精細パターンの形成ができない欠点があった。こうした従来のPDPの製造の欠点を解決するため、例えば特開2000-7383号公報では、基板上に膜形成材料層を転写し、その上にレジスト膜を形成し、露光処理でレジストパターンを形成し、次いでそのパターンをマスクとしたエッチング処理で膜形成材料層にパターンを形成し、次いで焼成するPDPの製造方法を提案している。しかし、この公報等に記載の方法では、作業工程数が増えコスト高となる上に、膜形成材料層を基板上に転写後、支持フィルムを剥離する際に膜形成材料層が有するタッキング性によって膜形成材料層上に跡（剥離痕）が残る欠点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】こうした現状に鑑み、本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、支持フィルム上に形成された感光性ペースト組成物層を基板に転写し、露光処理したのち、支持フィルムを除去することで、剥離痕のない膜形成材料層が得られ、それを焼成することで、高精度のリブ等が容易に製造できることを見出し、本発明を完成したものである。すなわち、

【0004】本発明は、高精度のリブ等を有するPDPが低コストで製造できる製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成する本発明は、支持フィルム上に形成された感光性ペースト組成物層を基板に転写し、露光処理したのち、支持フィルムを除去し、次いで焼成して隔壁、電極、抵抗体、誘電体、蛍光体、カラーフィルター及びブラックマトリックスの少なくとも1つを形成することを特徴とするプラズマディスプレイパネルの製造方法に係る。

【0006】以下に、本発明を詳細に説明する。上記支持フィルム上に形成される感光性ペースト組成物層は、紫外線、エキシマレーザー、X線、電子線（以下光線等という）による露光処理に対して必要な透明性を持ち、フォトリソグラフィー手段で精度の高いパターンが形成

できる感光性ペースト組成物の層であれば特に限定されないが、例えば特開2000-268633号公報、特開2000-53444号公報、特開平11-246638号公報に記載の、無機粉末、無機粉末を結着する樹脂、アクリル系バインダー樹脂及び溶剤を含有する感光性ペースト組成物や、水溶性セルロース誘導体、光重合性単量体、ヒドロキシル基含有アクリル樹脂、光重合開始剤（以下、水溶性セルロース誘導体、光重合性単量体、ヒドロキシル基含有アクリル樹脂及び光重合開始剤を有機成分という）及び無機粉末を含有する水現像型感光性ペースト組成物などが挙げられる。特に前記水現像型感光性ペースト組成物は、光線透過率がよく有機成分を多くしても光線透過率を高く維持でき、フォトリソグラフィ手段で精度の高いパターンが形成できる上に、水現像性であることから好適に使用される。

【0007】上記有機成分の水溶性セルロース誘導体としては、公知のものが使用でき特に限定されないが、例えば、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等が挙げられる。これらは単独、または2種類以上を混合して用いてもよい。

【0008】また、光重合性単量体としては、公知の光重合性単量体でよく特に限定されないが、例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ペンタエリトリールジアクリレート、ペンタエリトリールジメタクリレート、ペンタエリトリールトリメタクリレート、ペンタエリトリールテトラメタクリレート、ペンタエリトリールテトラメタクリレート、ジペンタエリトリールテトラメタクリレート、ジペンタエリトリールペンタメタクリレート、ジペンタエリトリールヘキサメタクリレート、グリセロールアクリレート、グリセロールメタクリレート、カルドエポキシジアクリレート、これら例示化合物の（メタ）アクリレートをフマレートに代えたフマル酸エステル、イタコネートに代えたイタコン酸エステル、マレエートに代えたマレイン酸エステルなどが挙げられる。

【0009】さらに、ヒドロキシル基を有するアクリル樹脂としては、例えばアクリルエステル系モノマー及びヒドロキシル基を有するモノマーを主要な共重合性モノ

マーとし、さらに必要に応じてそれらと共重合可能な他のモノマーを重合して得た共重合体が挙げられる。前記アクリルエステル系モノマーとしては、例えばアクリル酸又はメタクリル酸と炭素数1～20のモノアルコールとのモノエステル化合物が好適であり、ヒドロキシル基含有モノマーとしては、例えばヒドロキシメチルアクリレート、ヒドロキシメチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、3-ヒドロキシブチルアクリレート、3-ヒドロキシブチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸と炭素数1～10のグリコールとのモノエステル化合物やグリセロールアクリレート、グリセロールメタクリレート、ジペンタエリトリールモノアクリレート、ジペンタエリトリールモノメタクリレート、ε-カプロラクトン変性ヒドロキシルエチルアクリレート、ε-カプロラクトン変性ヒドロキシルエチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレートなどのエポキシエステル化合物が好適に使用できる。また、これらのアクリルエステル系モノマー及びヒドロキシル基を有するモノマーと共重合可能な他のモノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などのα、β-不飽和カルボン酸、及びこれらの無水物またはハーフエステル化合物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ステアリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、sec-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロメチルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロメチルメタクリレートなどのα、β-不飽和カルボン酸エステル、スチレン、α-メチルスチレン、p-ビニルトルエンなどのスチレン類などが好ましく挙げられる。また、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなども用いることができる。これらは、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0010】感光性ペースト組成物中の水溶性セルロース誘導体と光重合性単量体との比率は二つの総和を100重量部として、水溶性セルロース誘導体が10～50重量部、光重合性単量体が90～50重量部、好ましくは水溶性セルロース誘導体が20～40重量部、光重合性単量体が80～60重量部、さらに好ましくは水溶性セルロース誘導体が25～35重量部、光重合性単量体が75～65重量部の範囲がよい。各成分が前記範囲未満又は超える場合には必要なパターン形成精度が得られない上に、光線透過性が劣り好ましくない。例えば、光重合性単量体が50重量部未満の場合、光重合不足となり現像時に画像部が溶出し、画像形成ができない。また、光重合性単量体が90重量部を超える場合には微細な画像の解像性が低下する。

【0011】また、水溶性セルロース誘導体とヒドロキシル基を有するアクリル樹脂の比率は二つの総和を100重量部として、水溶性セルロース誘導体が50～90重量部、ヒドロキシル基を有するアクリル樹脂が50～10重量部、好ましくは水溶性セルロース誘導体が60～80重量部、ヒドロキシル基を有するアクリル樹脂が40～20重量部、さらに好ましくは水溶性セルロース誘導体が60～70重量部、ヒドロキシル基を有するアクリル樹脂が40～30重量部の範囲がよい。各成分が前記範囲未満又は超える場合には必要なパターン形成精度が得られない上に、光線透過性が劣ることになる。例えば、ヒドロキシル基を有するアクリル樹脂が10重量部未満の場合、現像耐性が低下し、画像形成ができず、50重量部を超えると現像性が低下し、現像残渣が発生する。

【0012】さらに、光重合開始剤としては、一般に知られているものを用いることができ、例えばベンゾフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾインアルキルエーテル類、アセトフェノン類、アミノアセトフェノン類、ベンジル類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンジルアルキルケタール類、アントラキノン類、ケタール類、チオキサントン類等が挙げられる。具体的な例として2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(3-プロモ-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(2-プロモ-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(3-プロモ-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(2-プロモ-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロボキシチオキサントン、3, 3-ジメチル-4-メトキシベンゾ

フェノン、ベンゾフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-ベンゾイル-4'-メチルジメチルスルフィド、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ安息香酸-2-エチルヘキシル、4-ジメチルアミノ安息香酸-2-イソアミル、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-β-メトキシエチルアセタール、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジベンゾスベロン、α, α-ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、ベンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体などを挙げることができる。これらは単独でもまたは2種以上を組合せても使用できる。

【0013】上記光重合開始剤は、水溶性セルロース誘導体と光重合性単量体の総和を100重量部として0.1～10重量部の範囲、より好ましくは0.2～5重量部の範囲で好適に用いられる。光重合開始剤が0.1重量部未満の場合、硬化性が低下する。また、光重合開始剤が10重量部を超える場合、開始剤の吸収による底部硬化不良が見られる。

【0014】感光性ペースト組成物中にはさらに必要に応じて、紫外線吸収剤、増感剤、増感助剤、重合禁止剤、可塑剤、増粘剤、有機溶媒、分散剤、消泡剤、有機あるいは無機の沈殿防止剤などの添加剤成分を加えることができる。

【0015】増感剤は、感度を向上させるために添加されるが、その具体例としては、2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 3-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)シクロペンタノン、2, 6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、ミヒラーケトン、4, 4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4, 4-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、p-ジメチルアミノシ

ンナミリデンインダノン、p-ジメチルアミノベンジリデンインダノン、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)-イソナフトチアゾール、1,3-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)アセトン、1,3-カルボニル-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)アセトン、3,3-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノクマリン)、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、N-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、3-フェニル-5-ベンゾイルチオテトラゾール、1-フェニル-5-エトキシカルボニルチオテトラゾールなどが挙げられ、それらを1種または2種以上使用することができる。

【0016】また、重合禁止剤は保存時の熱安定性を向上させるため添加されるが、その具体的な例としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンのモノエステル化物、N-ニトロソジフェニルアミン、フェノチアジン、p-tert-ブチルカテコール、N-フェニルナフチルアミン、2,6-ジ-tert-ブチル-p-メチルフェノール、クロラニール、ピロガロールなどが挙げられ、また、基板への追従性向上のための可塑剤としては、具体的にジブチルフタレート(DBP)、ジオクチルフタレート(DOP)、ポリエチレングリコール、グリセリン、酒石酸ジブチルなどが挙げられる。

【0017】消泡剤の具体的な例としては、ポリエチレングリコール(分子量400~800)などのアルキレングリコール系、シリコン系、高級アルコール系の消泡剤などが挙げられ、ペーストあるいは、フィルム中の気泡を減少させ、焼成後の空孔を減少させることができる。

【0018】感光性ペースト組成物中に含有される無機粉末としては、露光光源に対して必要な透明性を満たすものであれば特に限定はないが、例えばガラス、セラミックス(コーディライト等)、金属等を用いることができる。具体的には、 $PbO-SiO_2$ 系、 $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 系、 $ZnO-SiO_2$ 系、 $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ 系、 $BiO-SiO_2$ 系、 $BiO-B_2O_3-SiO_2$ 系のホウ珪酸鉛ガラス、ホウ珪酸亜鉛ガラス、ホウ珪酸ビスマスガラス等のガラス粉末や、酸化コバルト、酸化鉄、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化銅、酸化マンガ、酸化ネオジム、酸化バナジウム、酸化セリウムチペクイエロー、酸化カドミウム、酸化ルテニウム、シリカ、マグネシア、スピネルなどNa、K、Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、Al等の各酸化物、 $ZnO:Zn$ 、 $Zn_3(PO_4)_2:Mn$ 、 $Y_2SiO_5:Ce$ 、 $CaWO_4:Pb$ 、 $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu$ 、 $ZnS:(Ag, Cd)$ 、 $Y_2O_3:Eu$ 、 $Y_2SiO_5:Eu$ 、 $Y_3Al_5O_{12}:Eu$ 、 $YBO_3:Eu$ 、 $(Y, Gd)B O_3:Eu$ 、 $GdBO_3:Eu$ 、 $ScBO_3:Eu$ 、 Lu

$BO_3:Eu$ 、 $Zn_2SiO_4:Mn$ 、 $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ 、 $SrAl_{13}O_{19}:Mn$ 、 $CaAl_{12}O_{19}:Mn$ 、 $YBO_3:Tb$ 、 $BaMgAl_{14}O_{23}:Mn$ 、 $LuB O_3:Tb$ 、 $GdBO_3:Tb$ 、 $ScBO_3:Tb$ 、 $Sr_6 Si_3O_3Cl_4:Eu$ 、 $ZnS:(Cu, Al)$ 、 $ZnS:Ag$ 、 $Y_2O_2S:Eu$ 、 $ZnS:Zn$ 、 $(Y, Cd)BO_3:Eu$ 、 $BaMgAl_{12}O_{23}:Eu$ 等の蛍光体粉末、鉄、ニッケル、パラジウム、タングステン、銅、アルミニウム、銀、金、白金等の金属粉末等が挙げられる。特にガラス、セラミックス等が透明性に優れるため好ましい。中でもガラス粉末(ガラスフリット)を用いた場合に最も顕著な効果が現れる。前記無機粉末が酸化ケイ素、酸化アルミニウムまたは酸化チタンを含有すると濁りが生じ、光線透過率が低下するので、それらの成分を含まない無機粉末が望ましい。これらの無機粉末は使用する隔壁、電極、抵抗体、誘電体、蛍光体、カラーフィルター、ブラックマトリックスに好適なものを適宜選択して用いるのがよい。

【0019】上記無機粉末の粒子径は、作製するパターンの形状によるが、平均粒径が $1\sim 10\mu m$ 、より好ましくは $2\sim 8\mu m$ が好適に用いられる。平均粒径が $10\mu m$ を超えると、高精度のパターン形成時に表面凹凸が生じるため好ましくなく、平均粒径が $1\mu m$ 未満では焼成時に微細な空洞が形成され絶縁不良発生の原因となるので好ましくない。前記無機粉末としては、球状、ブロック状、フレーク状、デンドライト状の物を単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0020】無機粉末としては黒色以外に、赤、青、緑等に発色する無機顔料を含有することができる。前記顔料を含有する感光性ペースト組成物を用いることで、各色のパターンが形成でき、カラーフィルターなどが好適に作成できる。また、無機粉末は、物性値の異なる微粒子を組み合わせ用いることもできる。特に、熱軟化点の異なるガラス粉末やセラミックス粉末を用いることによって、焼成時の収縮率を抑制することができる。この無機粉末は、リブ等の特性に応じてその組成を変えて感光性ペースト組成物に配合するのがよい。

【0021】上記無機粉末は、上述のとおり平均粒径が $1\sim 10\mu m$ と $10\mu m$ 以下の粒径であることから、その2次凝集を防止するため、また分散性を向上させるため、無機粉末の性質を損なわない範囲で有機酸、無機酸、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、界面活性剤等で予めその表面を処理してもよい。前記処理方法としては、処理剤を有機溶剤や水などに溶解させた後、無機粉末を添加攪拌し、溶媒を留去し、約 $50\sim 200^\circ C$ で2時間以上加熱処理するのがよい。また、前記処理剤は感光性組成物のペースト化時に添加してもよい。

【0022】感光性ペースト組成物中に含有される有機成分と無機粉末との比率は、感光性ペースト組成物の総

和を100重量部として、有機成分が10～35重量部、無機粉末が90～65重量部の範囲がよい。好ましくは有機成分が15～30重量部、無機粉末が85～70重量部、さらに好ましくは有機成分が20～25重量部、無機粉末が80～75重量部の範囲がよい。各成分が前記範囲未満又は超えると必要な性能が維持できない。例えば、有機成分が15重量部未満の場合には、光重合不足となり現像時に画像部が溶出し、画像形成ができない。また、有機成分が35重量部を超えると焼成後にパターン剥離が発生して好ましくない。

【0023】上記感光性ペースト組成物は、通常、溶剤を含有するが、該溶剤としては、無機粉末との親和性、有機成分の溶解性が良好で、感光性ペースト組成物に適度な粘性を付与することができ、乾燥されることによって容易に蒸発除去できるものが好ましい。かかる溶剤の具体例としては、ジエチルケトン、メチルブチルケトン、ジプロピルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；*n*-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、シクロヘキサノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系アルコール類；酢酸-*n*-ブチル、酢酸アミルなどの飽和脂肪族モノカルボン酸アルキルエステル類；乳酸エチル、乳酸-*n*-ブチルなどの乳酸エステル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、2-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテートなどのエーテル系エステル類などを例示することができ、これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

【0024】上記溶剤の含有割合は、感光性ペースト組成物の粘度を好適な範囲に維持するため、有機成分と無機粉末の総和100重量部に対して、300重量部以下が好ましく、より好ましくは10～70重量部、25～35重量部が最も好ましい。

【0025】上記に調製された感光性ペースト組成物は、支持フィルム上に乾燥膜厚が10～100 μ mとな

るように塗布され、乾燥されて、感光性ペースト組成物層が形成される。使用する支持フィルムとしては例えば膜厚15～125 μ mのポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニルなどの合成樹脂フィルムからなる可撓性フィルムが挙げられる。そして、感光性フィルムの形成に当たっては、有機成分及び無機粉末を溶剤に溶解又は分散して感光性ペースト組成物とし、アプリケーション、バーコーター、ワイヤーバーコーター、ロールコーター、カーテンフローコーターなどを用いて支持フィルムに塗布する。特にロールコーターが膜厚の均一性に優れ、かつ厚さの厚い膜が効率よく形成できて好ましい。前記支持フィルムには必要に応じて、転写が容易となるように離型処理されてあるのがよい。また、感光性ペースト組成物層には未使用時に感光性ペースト組成物層を安定に保護するため保護フィルムを貼着するのがよい。この保護フィルムとしては、シリコンをコーティングまたは焼き付けした厚さ15～125 μ m程度のポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルムなどが好適である。

【0026】本発明のPDPの製造方法にあつては、支持フィルム上に感光性ペースト組成物層を形成し、この感光性ペースト組成物層を基板の表面に対して、必要に応じて保護フィルム層を剥離したのち一括転写し、光線をマスクを介して照射し画像露光する、又はマスクなしで全面露光したのち、支持フィルムを除去し、画像露光したペースト組成物層は現像処理に供されてパターンが形成され、全面露光したペースト組成物層は現像処理することなくパターンが形成され、焼成される。前記ペースト組成物層が転写される基板としては、ガラス基板、該ガラス基板上にバス電極等の電極を設けた基板、セラミック基板などが挙げられる。また、転写においては、必要に応じて保護フィルムを除去し、感光性ペースト組成物層を基板表面に重ね合わせ、ホットロールラミネーターなどにより熱圧着するのがよい。熱圧着は、基板の表面温度を80～140℃に加熱し、ロール圧1～5kg/cm²、移動速度0.1～10.0m/分の範囲で行うのがよい。前記基板は予熱されていてもよく、予熱温度としては例えば40～100℃の範囲が選択される。さらに、露光で使用される放射線照射装置としては、フォトリソグラフィー法で一般的に使用されている紫外線照射装置、半導体および液晶表示装置を製造する際に使用されている露光装置などが使用できる。

【0027】上記現像処理では汎用のアルカリ現像液や水が用いられ、アルカリ現像液のアルカリ成分としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、ピロリン酸塩、ベンジルアミン、ブチルアミンなどの第1級アミン、ジメチルアミン、ジベンジルアミン、ジエタノールアミンなどの第2級アミン、トリメチルアミン、トリエ

チルアミン、トリエタノールアミンなどの第3級アミン、モロホリン、ピペラジン、ピリジンなどの環状アミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのポリアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルベンジルアンモニウムヒドロキシドなどのアンモニウムヒドロキシド類、トリメチルスルホニウムヒドロキシド類、トリメチルスルホニウムヒドロキシド、ジエチルメチルスルホニウムヒドロキシド、ジメチルベンジルスルホニウムヒドロキシドなどのスルホニウムヒドロキシド類、コリン、ケイ酸塩含有緩衝液などが挙げられる。また、現像処理においては、感光性ペースト組成物の特性に応じて、現像液の種類・組成・濃度、現像時間、現像温度、現像方法（例えば浸漬法、揺動法、シャワー法、スプレー法、パドル法）、現像装置などを適宜選択するのがよい。

【0028】本発明のPDPの製造方法においては、露光処理後に支持フィルムが剥離されるが、この露光処理で感光性ペースト組成物層のタッキング性が低減され、剥離痕を残すことがない。

【0029】焼成に使用される温度としては、感光性ペースト組成物中の有機物質が焼失される温度であればよく、例えば400～600℃、10～90分間の焼成が選択できる。

【0030】このように本発明のPDPの製造方法では、製造工程が簡便であるにもかかわらず、高精度のリップ等が形成でき、精密なPDPが量産性よく製造できる。

【0031】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施例について述べるがこれによって本発明はなんら限定されるものではない。

【0032】

【実施例】実施例1

（感光性ペースト組成物の調製）水溶性セルロース誘導体としてヒドロキシプロピルセルロース22重量部、ヒドロキシ基を有するアクリル樹脂としてスチレン/ヒドロキシエチルメタクリレート=55/45（重量%）共重合体（ $M_w=40000$ ）14重量部、光重合性単量体として2-メタクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルエタレート（商品名HO-MPP、共栄社化学（株）製）63重量部、光重合開始剤として2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン（商品名IR-651、チバガイギー社製）0.9重量部、紫外線吸収剤としてアゾ染料（商品名染料SS、ダイトーケミックス社製）0.1重量部及び溶剤として3-メトキシ-3-メチルブタノール100重量部をかきまぜ機で3時間混合して有機成分を調製した。次いでこの有機成分（固形分50%）50重量部と無機粉末としてガラスフ

リット75重量部を混練して感光性ペースト組成物を得た。

【0033】（感光性フィルムの製造）上記感光性ペースト組成物をポリエチレンテレフタレートからなる支持フィルム上にリップコーターを用いて塗布し、塗膜を100℃で6分間乾燥して溶剤を完全に除去し、厚さ40 μ mの感光性ペースト組成物層を形成した。前記感光性ペースト組成物層上に25 μ m厚のポリエチレンフィルムを張り合わせ感光性フィルムを製造した。

【0034】（感光性フィルムの評価）得られた感光性フィルムのポリエチレンフィルムを剥がしながら、予め80℃に加熱したガラス基板にホットロールラミネーターにより105℃でラミネートした。その時のエア圧力は3kg/cm²、ラミネート速度は1.0m/minであった。転写された感光性ペースト組成物層の上に試験角パターンマスクを介して、超高圧水銀灯により400mJ/cm²の照射量で紫外線露光を行った。続いて支持フィルムのポリエチレンテレフタレートを剥離したところ、剥離痕がなかった。得られた露光パターンの未露光部分を液温30℃の水を用いて3kg/cm²の噴射圧で、30秒間のスプレー現像を行いパターン形成した。得られたパターンについて密着性を評価したところ、残った最小線幅は60 μ mであった。

【0035】また、パターンの焼成後の形状安定性を評価するため、上記の方法でパターンを形成し、昇温スピード10℃/minで加熱させ580℃で30分間保持する焼成処理を行った。良好な焼成パターンが得られた。

【0036】実施例2

実施例1において、光重合開始剤を2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン（商品名IR-651、チバガイギー社製）1重量部とし、紫外線吸収剤を使用しない以外は実施例1と同様にして感光性フィルムを作成し、そのポリエチレンフィルムを剥がしながら、予め80℃に加熱しておいたバス電極が形成されたガラス基板上にホットロールラミネーターにより105℃でラミネートした。その時のエア圧力は3kg/cm²、ラミネート速度は1.0m/minであった。

【0037】転写した感光性ペースト組成物層に超高圧水銀灯により100mJ/cm²の照射量で紫外線を全面露光した。続いて支持フィルムのポリエチレンテレフタレートを剥離したところ、剥離痕がなかった。また、誘電体特性を評価するため、上記の方法で得たペースト組成物層を昇温スピード10℃/minで加熱し580℃で30分間保持して焼成を行った。その結果、放電圧のバラツキがない誘電体層が得られた。

【0038】比較例1

（ペースト組成物の調製）水溶性セルロース誘導体としてヒドロキシプロピルセルロース22重量部、ヒドロキシ基を有するアクリル樹脂としてスチレン/ヒドロキシエ

チルメタクリレート＝55/45（重量％）共重合体（ $M_w=40000$ ）14重量部、可塑剤としてジブチルフタレート64重量部及び溶剤として3-メトキシ-3-メチルブタノール100重量部をかきまぜ機で3時間混合し、有機成分を調製し、この有機成分（固形分50％）50重量部と無機粉末としてのガラスフリット75重量部を混練してペースト組成物を得た。

【0039】（フィルムの製造）上記ペースト組成物をポリエチレンテレフタレートからなる支持フィルム上にリップコーターを用いて塗布し、塗膜を100℃で6分間乾燥して溶剤を完全に除去し、厚さ40 μ mのペースト組成物層を形成し、その上に25 μ m厚みのポリエチレンフィルムを張り合わせた。

【0040】（フィルムの評価）得られたフィルムのポリエチレンフィルムを剥がしながら、予め80℃に加熱しておいたバス電極が形成されたガラス基板にホットロールラミネーターにより105℃でペースト組成物層をラミネートした。エア圧力は3kg/cm²、ラミネート速度は1.0m/minであった。続いて支持フィルムのポリエチレンテレフタレートを剥離したところ、剥離痕が見られた。また、誘電体特性を評価するため、上記フィルムを昇温スピード10℃/minで加熱させ580℃で30分間保持する焼成処理を行ったところ、剥離痕の部分に放電圧のバラツキが生じ、プラズマディスプレイとして表示欠陥（輝度ムラ）が見られた。

【0041】比較例2

実施例2と同様にして感光性フィルムを作成し、得られた感光性フィルムのポリエチレンフィルムを剥がしながら、予め80℃に加熱しておいたバス電極が形成されたガラス基板にホットロールラミネーターにより105℃でラミネートした。その時のエア圧力は3kg/cm²、ラミネート速度は1.0m/minであった。

【0042】続いて支持フィルムのポリエチレンテレフタレートを剥離したところ、剥離痕が見られた。また、誘電体特性を評価するため、転写したこの感光性フィルム層に超高圧水銀灯により100mJ/cm²の照射量で紫外線を行った後、昇温スピード10℃/minで加熱させ580℃で30分間保持する焼成処理を行ったところ、剥離痕の部分に放電圧のバラツキが生じ、プラズマディスプレイとして表示欠陥（輝度ムラ）が見られた。

【0043】

【発明の効果】本発明のPDPの製造方法は、支持フィルム上の感光性ペースト組成物層を基板上に転写し、露光処理したのち支持フィルムを除去し、焼成する各工程からなり、前記支持フィルムの除去時に剥離痕が残らず、高精度のリップ等が形成できる。しかも、その製造方法の工程は従来採用されていた方法の工程において、支持フィルムの除去前に露光処理するという簡便な手段で実施でき、その工業的価値は高いものがある。

フロントページの続き

(72)発明者 節田 斉
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(72)発明者 帯谷 洋之
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA18 AB11 AC01 AD01 BC13
BC42 CA00 CB04 CB14 CB45
CC08 CC09 CC11 CC20 FA29
5C027 AA01 AA05 AA09
5C040 GC19 GD09 GE09 GF19 GG09